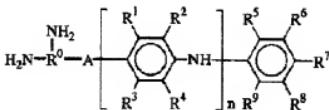


EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 111116676
 PUBLICATION DATE : 27-04-99

APPLICATION DATE : 17-10-97
 APPLICATION NUMBER : 09285736



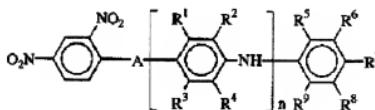
I

APPLICANT : NISSAN CHEM IND LTD;

INVENTOR : TAI HIROYOSHI;

INT.CL. : C08G 73/10 C07C217/92 C08G 73/02

TITLE : DIAMINE CONTAINING OLIGOANILINE UNIT AND POLYIMIDE



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject diamine capable of forming polyimide films or polyimide coating films retaining the original characteristics of resins and low in resistance and high in heat resistance and useful as a raw material for the polyimides by introducing a specific diamino-containing group to the terminal of an aniline derivative.

SOLUTION: A compound of I [R¹-R⁹ are each H, an alkyl, an alkoxy, sulfonic acid group, a (substituted) (bi)cyclohexyl, a (substituted) biphenyl, a (substituted) phenylcyclohexyl; A is a single bond, O, COO, CONH, NH; R⁰ is a trivalent organic group; (n) is ≥1]. The compound of formula I is obtained e.g. by reducing the nitro group of a compound of formula II to an amino group. The compound of formula I can be polycondensed with a tetracarboxylic acid (derivative) to synthesize a polyimide having conductive oligoaniline derivatives on side chains.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116676

(43) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int.Cl.^a
 C 0 8 G 73/10
 C 0 7 C 217/92
 C 0 8 G 73/02

識別記号

F I
 C 0 8 G 73/10
 C 0 7 C 217/92
 C 0 8 G 73/02

(21) 出願番号 特願平9-285736
 (22) 出願日 平成9年(1997)10月17日

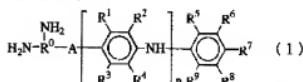
(71) 出願人 000003996
 日產化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (72) 発明者 古性 均
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学
 工業株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 袋 裕善
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学
 工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 オリゴアニリンユニットを有するジアミン及びポリイミド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 雨熱性が高く、且つ低抵抗なポリイミドフィルム或いはポリイミド塗膜を形成することが出来る、ポリイミド及び該ポリイミドの原料であるジアミン誘導体を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体及び一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有するジアミンとテトラカルボン酸及びその誘導体とを反応させたポリイミド及び該ポリイミド中のジアミノ残基が酸と塩を形成しているポリイミド

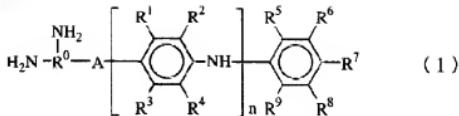


シル基であり、nは1以上の整数であり、式中Aは単結合または-O-、-COO-、-CONH-、-NH-より選ばれる2価の有機基であり、また、R⁰は3価の有機基である。)

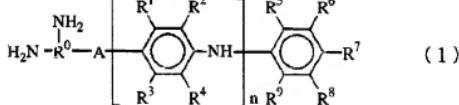
(但し、式中のR¹～R⁸はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



(但し、式中のR¹～R⁹はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有しても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、nは1以上の整数であり、式中Aは単結合またはーOー、—COOー、—CONHー、—NHーより選ばれる2価の有機基である。また、R⁰は3価の有機基である。)で表されるジアミノベンゼン誘導体。

【請求項2】 一般式(1)中のR¹～R⁹はそれぞれ独

(但し、式中のR¹～R⁹はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有しても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、nは1以上の正数であり、式中Aは単結合またはーOー、—COOー、—CONHー、—NHーより選ばれる2価の有機基である。また、R⁰は3価の有機基を示す。)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上有するジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とを反応させ、還元粘度0.5～5.0 dL/g (温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5 g/dL) のポリイミド前駆体とし、これを閉環させたことを特徴とするポリイミド。

【請求項5】 一般式(1)中のR¹～R⁹はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、且つnが1～20までの整数である請求項4記載のポリイミド。

【請求項6】 一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上含有する請求項4又は請求項5記載のポリイミド。

【請求項7】 テトラカルボン酸及びその誘導体が、脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体である請求項4乃至6のいずれかに記載のポリイミド。

【請求項8】 脂環式テトラカルボン酸及びその誘導体が1、2、3、4-シクロブタントラカルボン酸2無水物である請求項7に記載のポリイミド。

【化1】

立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、且つnが1～20までの整数である請求項1記載のジアミノベンゼン誘導体。

【請求項3】 一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体が酸と塩を形成している請求項1または2記載のジアミノベンゼン誘導体。

【請求項4】 下記一般式(1)

【化2】

【請求項9】 テトラカルボン酸及びその誘導体がヘトロ環テトラカルボン酸である請求項4乃至6記載のポリイミド。

【請求項10】 一般式(1)で表されるジアミンの残基が酸と塩を形成している請求項4乃至9のいずれかに記載のポリイミド。

【各項の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なジアミンベンゼン誘導体及び該化合物を原料として合成されるポリイミドに関するものであり、更に詳しくは工業的に製造容易な導電性高分子であるアニリン誘導体を有するジアミン及び、該化合物を原料化合物の1つとして合成されたポリイミドに関するものである。本発明のジアミンを用いて合成されたポリイミドは、従来知られているポリイミド被膜に比べ低い抵抗値を有することから帯電防止被膜などに有用である。

【0002】

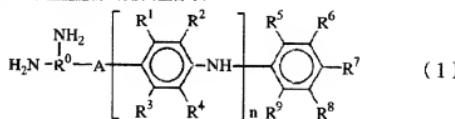
【従来の技術】 ポリイミド樹脂はテトラカルボン酸2無水物とジアミンの反応によって得られる線状の高分子であり、高い張り強度、強靭性を持ち、優れた電気絶縁性と耐薬品性を示す上、耐熱性が優れるという特徴を持っている。従って、耐熱性的フィルム、コーティング膜、接着剤、成型用樹脂、積層用樹脂、繊維として使用するのに適好である。近年これらの特徴を利用して、自動車部品、特殊機械部品、電気電子材料、宇宙航空機材料等への応用が盛んになってきている。特に近年の半導

体素子、或いは液晶表示素子分野においては、上記特徴を生かした絶縁膜、緩衝膜、保護膜等或いは液晶表示素子の配向膜として多用されて来ている。

【0003】しかしながら、これらポリイミドの用途によつては、從来のポリイミドの絶縁性が高く、このため静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで素子特性上或いは素子製造上で様々な問題が生じる場合があった。この為従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帶電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。ポリイミドの低抵抗化の方法としては、従来から幾つかの方策がこころみられている。例えばポリイミド中に金属粉、或いは導電性金属化合物を混入する方法や、イオン系界面活性材を使用する方法などが挙げられる。

【0004】しかしながら、これらの方法では、例えば均一な薄膜が得られないかたり、透明性が損なわれたり、或いはイオン性不純物が多くなり電子デバイス用途には適さないなどの問題があつた。一方、低抵抗なポリマー材料としては、ポリアニリン、ポリビロール、ポリチオフェン等に代表されるいわゆる導電性ポリマーが挙げられる。この様な導電性ポリマーはアニリン、ビロール、チオフェンはその誘導体をモノマー原料とし酸化剤によって化学酸化重合によって重合するか、もしくは電気化学的に重合する手法によって得ることができます。またこのような手法によって得られた導電性ポリマー材料は、一般にはルイス酸などの酸をドーピングすることによって高い導電性を示すことが知られている。このようにして得られて導電性高分子は、帯電防止剤、電磁波シールド剤などに応用する事が出来る。

【0005】しかしながら、上記記載の方法で重合され



【0011】(但し、式中R¹～R⁹はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又は置換基を有していても良いシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基若しくはフェニルシクロヘキシル基であり、nは1以上の整数を示し、式中Aは単結合または-O-、-COO-、-CONH-、-NH-より選択する2価の有機基であり、また、R⁰は3価の有機基である。)で表されるジアミノベンゼン誘導体及び該ジアミノベンゼン誘導体が酸と塩を形成しているジアミノベンゼン誘導体に関するものである。更に、本発明は前記一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル以上含有するジアミントラカルボン酸及びその誘導体とを反応させ、還元

した導電性ポリマー材料は、一般に溶剤への溶解性が低いことから、有機溶剤に溶解もしくは分散したワニスを用いたフィルムはもろく機械的強度が小さく強制往復膜を得ることが困難であった。更に有機溶剤に溶解した導電性ポリマーであっても多くの場合ゲル化てしまいそのワニスの安定性は極めて悪いものであった。

【0006】即ち、この様ないわゆる導電性ポリマーは、低抵抗であることから、実用上、優れた帯電防止能を有し、また電荷の蓄積等の面でも優れた性能を有する。しかしながら溶渡の安定性或いは導電性状の面で必ずしも満足できるものではなく、この点が改善された低抵抗ポリマー材料が求められていた。

【0007】
【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のポリイミドの絶縁性が高く、このため静電気を帯びやすかったり、或いは印加された電圧によりポリイミド膜中に電荷が蓄積してしまうことで様々な問題が生じる場合があった。この為従来からポリイミドがもつ種々の特徴を保ちながら、より低抵抗で帶電の少ない、或いは電荷蓄積の少ないポリイミド樹脂が求められていた。

【0008】即ち、本発明の目的は、耐熱性が高く、且つ低抵抗なポリイミドフィルム或いはポリイミド塗膜を形成することが出来る、ポリイミド及び該ポリイミドの原料であるジアミン誘導体を提供することにある。

【0009】
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく銳意検討した結果本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式(1)

【0010】

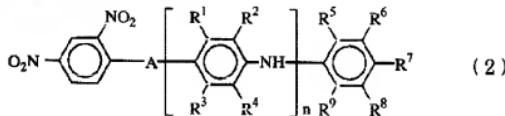
【化3】

粘度が0.05～5.00dL/g (温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dL) のポリイミド前躯体とし、これを閉環させたポリイミド及び該ポリイミド中のジアミノ残基が酸と塩を形成しているポリイミドに関するものである。

【0012】即ち、導電性高分子の電気伝導向上、被膜強度向上、ワニス安定を目的に検討した結果、構造が明確なオリゴアニリンが安定した特性を示すことを利用し、更にポリイミド主鎖に対しこのオリゴアニリンをブランクさせたグラフト型ポリマーが、安定した電気的及び機械的特性を示すことが明らかとするに至った。以下本発明についてその詳細を説明する。

【0013】

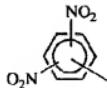
【発明の実施の形態】本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、ポリイミド、ポラリミドなどの原料として有用である。本発明の一般式（1）で表されるジアミノベンゼン誘導体は及びジアミン部、オリゴアミニン部、更にそれらを連結する結合部Aにより構成され、その合成方法は、特に限定されるものではないが、



【0015】ジニトロ体を合成し、更に、通常の方法でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。ジニトロ部

【0016】

【化5】



【0017】とオリゴアミニン部を連結部Aを介して結合させ、その後環状置換基R¹からR⁷を結合させる方法、又は予め置換基を有するオリゴアミリンを合成し連結部Aを介して結合させ、その後、ジニトロ部を連結部Aを介して結合させる方法をとるのが一般的である。連結部Aは単結合、エーテル結合—O—、エステル結合—COO—、アミド結合—CONH—、2級アミン結合—NH—などがあり、これら結合基は、通常の有機合成的手法で形成させることができる。例えば、エーテル結合は対応するハログン誘導体と水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、エステル結合では対応する酸クロリドと水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、アミド結合は対応する酸クロリドとアミノ基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、2級アミン結合では対応する1級アミノ基と水酸基置換体を脱水縮合反応させたりする方法が一般的である。

【0018】ジニトロ部形成のための原料の具体例としては、結合部A形成の為の置換基、例えばハログン原子、ヒドロキシル基、ハロゲン化アシル基、アミノ基で置換されたジニトロベンゼンがあり、これらで置換されたジニトロベンゼンの具体例は、2, 3- ; 2, 4- ; 2, 5- ; 2, 6- ; 3, 4- ; 3, 5-ジニトロベンゼンなどが挙げられる。しかし、原料入手、ポリイミド重合の際の反応性の点から、2, 4-ジニトロクロロベンゼン、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4-ジニトロ安息香酸クロリド、2, 4-ジニトロアニリンが最も一般的である。

【0019】オリゴアミニン部の置換基R¹からR⁷は一

例えれば、以下に述べる方法により合成することができる。ジアミンの合成においては、対応する一般式（2）で示す。

【0014】

【化4】

一般的には水素であるが、溶剤に対する溶解性を上げるためにアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基、フェニルシクロヘキシル基、スルホン酸基などが適している。例えばアルキル基としては一般的にはメチル基、エチル基、プロピル基等があるが、炭素数としては1から4が一般的であるが、炭素数2までの導入は可能である。またオリゴアニリンは上記置換基を有する芳香族アミン塩酸塩と芳香族アミンとの脱塩化アンモニウム反応によって得られる。オリゴアミニン部のnの数は1以上であるが、その導電性を考慮した場合2以上が望ましく、またその溶剤に対する溶解性を考慮した場合20以下が望ましい。

【0020】以上、述べたような製造方法によって得られる前記一般式（1）で表される本発明のジアミノベンゼン誘導体は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸2無水物などのテトラカルボン酸及びその誘導体との重結合を行うことにより、側鎖導電性を示すオリゴアミニン誘導体を有するポリイミドを作成することができる。

【0021】酸とオリゴアニリンのドープ（塩形成）に関しては、酸としてルイス酸、フレンステッド酸等を用いることができるが、有機溶剤に溶解させたオリゴアニリンドープする場合は、塩化第一鉛などのルイス酸が望ましい。またスルホン酸基を有する有機酸もドーパントとして用いることができる。本発明のポリイミドを得る方法は特に限定されていない。具体的にはテトラカルボン酸及びその誘導体は特に限定されない。

【0022】その具体例を挙げると、ビロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフュノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキ

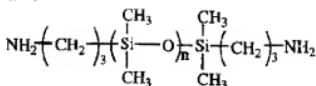
サフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ビリジンテトラカルボン酸、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ビリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロベンタンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシクロベンチル酢酸、3, 1-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタルエンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれら2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブターンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれら2無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

【0023】これらテトラカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明は、テトラカルボン酸及びその誘導体と一般式(1)で表されるジアミノベンゼン鷲導体(以下、ジアミン(1)と略す)とそれ以外の一般のジアミン(以下一般ジアミンと略す)を共重合することによって側鎖に導電性を有する分子鎖を有するポリイミドとする。従って本発明のポリイミドを得るために使用されるジアミンは、ジアミン(1)を必須成分とする。

【0024】ジアミン(1)以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであって、特に限定されるものではない。あえて具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 1-0-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には

【0025】

【化6】



【0026】(式中、nは1から10の整数を表す)等のジアミノシロキサン等が挙げられる。又、これらのジアミンの1種又は2種以上を混合して使用することもできる。本発明のポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン(1)のモル数の割合を調整することにより、親水性などのポリイミドの表面特性を改善できる。

【0027】テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミン(1)及び一般ジアミンとを反応、重合させポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際に用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としてはテトラカルボン酸2無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸2無水物のモル数とジアミン(1)と一般ジアミンの総モル数との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0028】重合度が小さすぎる場合は使用する際ポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って本反応に対する生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で0.05～0.05dl/g(温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)とするのが好ましい。

【0029】テトラカルボン酸2無水物と1級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般にはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機性溶媒中に1級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸2無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後脱水閉環イミド化する方法がとられる。

【0030】テトラカルボン酸2無水物と1級ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は-20から150°C、好ましくは-5から100°Cの任意の温度を選択することができる。更に、このポリイミド前駆体を100から400°Cで加熱脱水するか、または通常用いられているトリエチルアミン無水酢酸などのイミド化触媒をもいて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとができる。

【0031】本発明のポリイミド及び、又はポリイミド前駆体に対して、ルイス酸等酸をドーピングすることにより、より低抵抗なポリイミド膜を得ることが出来る。本発明のポリイミドにドープする方法及び用いるドーピ

ント及びその誘導体は特に限定されるものではない。ドーピングは一般には硫酸や塩酸などの無機酸を添加する方法、または有機酸をポリイミド前駆体に添加することで行なうことができる。また、塩化第一鉄等を添加する方法もある。ドーピング濃度としてはアニリンオリゴマーの分子量によって異なるが、一般にはアニリンオリゴマー中の窒素原子1個に対して1個以下のドーバントとなる様に添加することが好ましい。更には、塗膜を形成した後、塩酸蒸気にさらしたり、ヨウ素蒸気にさらすことによってドーピングを行うこともできる。

【0032】本発明のポリイミドの塗膜を形成するには通常ポリイミド前駆体溶液そのまま基材に塗布し、基材上で加热イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際に用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、又、生成したポリイミド前駆体を大量的水、メタノールのごとき低溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。

【0033】上記ポリイミド前駆体の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶媒が得られない溶媒であっても、均一溶媒が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチカルビトール、ブチカルビトール、エチカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0034】又、基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカッピング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。また、加热イミド化させる温度は100～400°Cの任意の温度を採用できるが、特に150～350°Cの範囲が好ましい。

【0035】一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸2種水物と一級ジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加热により脱水閉環させる方法が採用される。この

加热脱水による閉環温度は、150～350°C、好ましくは120～250°Cの任意の温度を選択できる。

【0036】又、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、又、メタノール、エタノール等の低溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テープルラクトンなどが挙げられる。その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチカルビトール、ブチカルビトール、エチカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0037】又、基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカッピング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にポリイミド塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80から150°Cで十分である。

【0038】また本発明のポリイミドを形成する際の塗布方法としてはディップ法、スピンドル法、転写印刷法、ロールコート、刷毛塗りなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

【0039】

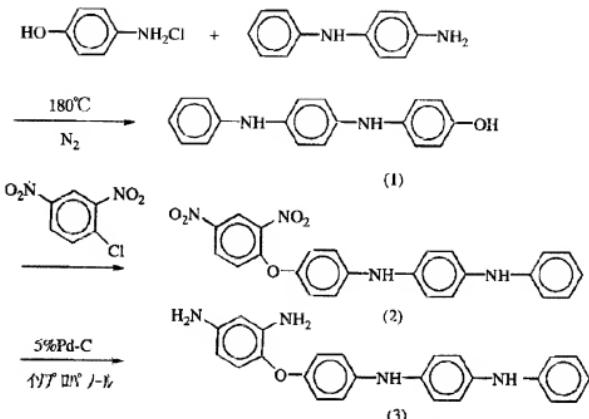
【実施例】

実施例1

(4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニルアミンの合成
以下の様に3行程で合成した。

【0040】

【化7】



【0041】(1) 4-(4-(フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェノールの合成

200mlセパレート型4つ口フラスコにp-アミノフェノール塩酸塩14.5g(0.1mol)をp-アミノジフェニルアミン18.2g(0.1mol)を入れ密閉下、180°C、3、5時間攪拌し反応させた。反応終了後、未反応物は100倍量の水で1時間攪拌し抽出される。その後目的物は200倍量の35%エタノールで1時間環流し抽出される。抽出された目的物は更にシリカゲルカラムにより精製し、銀白色粉末5.6gを得られた。

IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする4-(4-(フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェノールであることが確認された。

【0042】IR: 3400cm⁻¹(νOH)、3350cm⁻¹(νNH)、1320cm⁻¹(νCN)、1220cm⁻¹(νCO)、820cm⁻¹(1,4-ジ置換ベンゼン)、740cm⁻¹(モノ置換ベンゼン)
MS: FD+, m/z 276(bp)

【0043】(2) 4-(4-(2,4-ジニトロフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)フェニルアミンの合成

(1)で得られた4-(4-(フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェノール3.00g(1.0, 5.6mmol)、1-クロロ-2,4-ジニトロベンゼン2.39g(1.1, 8.3mmol)、1,8-クラン-6-エーテル2.64g(0.01mol)、及び水酸化カリウム0.67g(0.012mol)をジオキサン50gに分散し50°Cで4時間反応させた。反応終了後、溶剤を除去した後、1,2-ジクロロエタンによって抽出し、溶媒留去後粉末を得た。IR、MASSスペクトルによ

って、この粉末は目的とする4-(4-(2,4-ジニトロフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)フェニルアミンであることが確認された。

【0044】IR: 3350cm⁻¹(νNH)、1550cm⁻¹(νNO)、1370cm⁻¹(νNO)、1320cm⁻¹(νCN)、1220cm⁻¹(νCO)、820cm⁻¹(1,4-ジ置換ベンゼン)、740cm⁻¹(モノ置換ベンゼン)

MS: FD+, m/z 442(bp)

【0045】(3) 4-(4-(ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)フェニルアミンの合成

(2)で得られた4-(4-(ジニトロフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)フェニルアミン2.52g(5.71mmol)及びイソアプロビアリアルコール2.5gを50ml14つ口フラスコに入れ密閉で充分置換するこれに5%Pd-C0.24gを加え50°C12時間攪拌する。反応終了後、Pd-Cを濾別した後溶剤を除去し粉末を得た。IR、MASSスペクトルによって、この粉末は目的とする4-(4-(ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)フェニルアミンであることが確認された。

【0046】IR: 3350cm⁻¹(νNH)、1320cm⁻¹(νCN)、1220cm⁻¹(νCO)、820cm⁻¹(1,4-ジ置換ベンゼン)、740cm⁻¹(モノ置換ベンゼン)

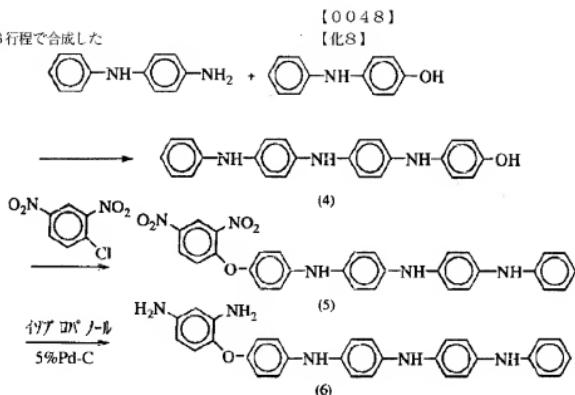
MS: FD+, m/z 382(bp)

【0047】実施例2

4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニルアミノ)フェニル)(4-フェニルアミノ)フェニル)アミンの

合成

以下のように3行程で合成した。



【0019】(1) 1-((4-(4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェノールの合成

1000ccビーカーに熱水500ml、濃塩酸25mlを入れ、p-アミノジフェニルアミン2.5g(0.0014mol)及びp-ヒドロキシフェニルアミン2.5g(0.01mol)を加え完全に溶解させた。反応溶液を15~20°Cまで冷却した後、3%過酸化水素32mlを加えながらよくかき混ぜながら硫酸銅(II)0.25gを加える。5分後、大量の水で薄め無水炭酸ナトリウム1.6gで中和し、過剰の水を乾燥した。反応生成物をベンゼン300mlと共に加熱溶解した後熱湯浴し、冷却後石油エチル300mlを加えると青色の針状結晶2.8g(収率: 5.5, 5%)が得られた。IR、MASSスペクトルによって、この結晶は目的とする4-(4-(4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノールであることが確認された。

[0050] IR: 3100 cm⁻¹ (νOH)、3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1, 4ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

MS : FD+, m/z 367 (b.p.)

【0051】(6) (4-((4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)(4-((4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの合成

(4) の 4 - ((4 - ((4 - ((フェニルアミノ) フェニル) アミノ) フェニル) アミノ) フェニル) アミノ) フェノール 4. 00 g (8. 70 mmol),
1-クロロ 2, 4-ジニトロベンゼン 1. 97 g

(9.75mmol)、1,8-クラウン-6エーテル2.64g(0.01mol)、及び水酸化カリウム0.67g(0.012mol)をジオキサン5.0gに分散し50°Cで4時間反応させる。反応終了後、溶剤を除去し、1,2-ジクロロエタンによって(5)の4-(*(4-2,4-ジニトロフェノキシ)フェニルアミノ*)フェニル(4-フェニルアミノ)フェニル)アミンを抽出し、溶媒を留去後粉末を得た。この粉末は、IR、MASSスペクトルによって、目的の4-(*(4-2,4-ジニトロフェノキシ)フェニルアミノ*)フェニル(4-フェニルアミノ)フェニル)アミンであることを確認された。

[0052] IR: 3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (π/π^{*}吸収)。

MS : ED + m. 7 E 3.3 (b. 2)

[0053] 得られたニトロ体 2.00 g (3.76 mmol) 及びイソプロピリアルコール 2.5 g を 50 ml 14 口フラスコに入り蒸煮で水分置換するこれに 5% Pd-C 0.24 g を加え 50°C 1 時間搅拌する。反応終了後、Pd-C を沪別し後清濁を除去し目的物の粉末を得た。IR, MASS ベクトルによって、この粉末は、目的とする (6) の (4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル) (4-(4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

[0054] IR: 3350 cm⁻¹ (ν NH), 1320 cm⁻¹ (ν CN), 1220 cm⁻¹ (ν CO), 820 cm⁻¹ (1, 4 ジ置換ベンゼン), 740 cm⁻¹

-1 (モノ置換ベンゼン)

MS: EPT, m/z 473 (br)

[0055] 實施例3

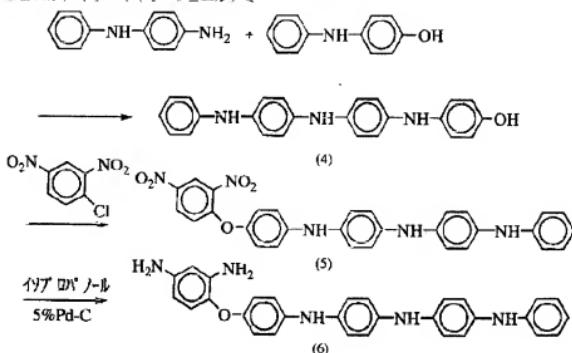
(4-((4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)(4-((4-フェニルアミ

ノ) フェニルアミノ)フェニルアミンの合成

以下のように4行程で合成した。

100561

100
100%



【0057】(7) 4-((4-((ヒドロキシフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノールの合成

p-アミノフェノール 24.1 g (0.22 mol) と p-フェニレンジアミン 塩酸塩 20.0 g (0.11 mol) を入れ 180°Cで7時間反応させた。反応終了後室温まで冷却し、濃硫酸 50 mL を加え 24時間放置後反応物を水 1500 cc に分散させ、炭酸ソーダリウムで中和した後汎過洗浄し、20%エタノール 750 mL から再結晶することで銀白色の目的物 6.3 g (収率: 19.6%) が得られた。IR、MASSスペクトルによつて、この結晶は、目的とする(7)の4-(4-(4-(ヒドロキシフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノールであることが確認された。

【0058】IR: 3400 cm⁻¹ (νOH)、3350 cm⁻¹ (νNH)、1550 cm⁻¹ (νNO)、1370 cm⁻¹ (νNO)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νCO)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)

MS: FD+ m/z 292 (base)

【0059】(8) 4-((4-((4-((4-(フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ

エニヨウ)アミノ)フェノールの合成
p-アミノジフェニルアミン 1. 87 g (0.01 mol)
1) 及び (7) の4-((4-(ヒドロキシフェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノール 3. 52 g (0.012 mol)をベンゼン中でチタンテトライオウロボキドを触媒に用いて70°C、30時間反応させた。反応終了後、反応物を過濾し、20%エタノールで

未反応物を除去した後、ジオキサンで再結晶し目的物 1.11 g (収率: 24.1%)を得た。IR、MS、ES-Spektrumによって、この結晶は、目的とする(8)の $4-((4-((4-(4-(フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノール$ であることが確認された。

【0060】IR: 3400cm⁻¹ (νOH)、3350cm⁻¹ (νNH)、1320cm⁻¹ (νCN)、1220cm⁻¹ (νCO)、820cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)、740cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

MS: ED \pm , m/z 458 (br)

【0061】(10)(4-((4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)(4-((4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの合成

(8)の4-((4-((4-((フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミノ)フェノール4.00 g (8.70 mmol)、1-クロロ-2、4-ジニトロベンゼン1.97 g (9.75 mmol)、18-クラウン-6エーテル2.64 g (0.10 mmol)、及び水酸化カリウム0.67 g (0.012 mmol)をジオキサン50.0 gに分散し50°Cで4時間反応させる。反応終了後、溶剤を除去し、1、2-ジクロエタンによって(9)の4-((4-((2、4-ジニトロフェノキシ)フェニルアミノ)フェニル) (4-フェニルアミノ)フェニル)アミン抽出した。

【0062】得られたジニトロ体2.00 g (3.76

mmol) 1 及びイソプロピリアルコール 25 g を 50 ml 1.4 つ口フラスコに入り窒素で充分置換するこれに 5% Pd-C 2.0 g を加え 50°C 1 時間搅拌する。反応終了後、Pd-C を水別した後溶剤を除去し目的物を得た。IR, MASSスペクトルによって、このものは目的とする (10) の (4-((4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル) (4-((4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンであることが確認された。

【0063】IR: 3350cm⁻¹(νNH)、1320cm⁻¹(νCN)、1220cm⁻¹(νCO)、820cm⁻¹(1,4-ジ置換ベンゼン)、740cm⁻¹(モノ置換ベンゼン)

MS: EP±, III, z, 564 (bp)

【0064】实施例4

カリイミドの合成

実施例3で得られた(4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル)(4-((4-フェニルアミノ)フェニル)アミノ)フェニル)アミンの3g(0.0078mol)をN-メチルピロドン2.5, 2.2gに溶解させ、4, 9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0.2,6.]デカン-1, 4.5g(0.00741mol)を添加して室温で24時間重総合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

[0065] 得られたポリミド前躯体の還元粘度は 0.52 dL g (0.5w%, 25°C) であった。この溶液をガラス基板にコートして 250°C、1時間加熱処理して均一なポリミド膜を形成させた。得られた塗膜の IR 测定を行い、アミニンオリゴマーを含有するポリミドであることを確認した。

【0066】IR: 3350 cm⁻¹ (νNH), 1320 cm⁻¹ (νCN), 1220 cm⁻¹ (νCO), 820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン), 740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板上にスピンドルコートし、80°Cのホットプレート上で乾燥

三一

n	体積固有抵抗値 ($\Omega \text{ cm}$)
2	$7 * 10^{13}$
3	$2 * 10^{12}$
4	$6 * 10^{10}$

10072

【発明の効果】本発明のジアミノベンゼン誘導体は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強

帰後、250°C 60分焼成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積個有抵抗を測定したところ $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}^2$ を示した。

100% 比較例1

9-ジオキサトリクロ [5, 3, 0, 0, -2, 6] デカン 1, 45 g (0.0047 mol) をメフェニレジアミン 0.84 g (0.0078 g) 添加して室温で 24 時間重複合反応を行い、ボリイミド前駆体溶液を調整した。得られたボリイミド前駆体の還元濃度は 1, 10 dI 1 g (0.5 w%, 25°C) であった。この溶液をガラス基板にコートし 250°C 1 時間加热処理して均一なボリイミド塗膜を形成させた。得られた塗膜の 1R 測定を行い、アリニンオリゴマーを含有するボリイミドであることを確認した。

【0068】IR : 3350 cm⁻¹ (νNH)、1320 cm⁻¹ (νCN)、1220 cm⁻¹ (νC=O)、820 cm⁻¹ (1, 4-ジ置換ベンゼン)、740 cm⁻¹ (モノ置換ベンゼン)

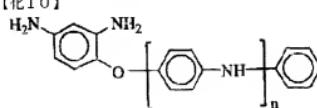
また、得られたポリイミド前駆体溶液を電極付きガラス基板上にスピンドルコートし80°Cのホットプレート上で乾燥後、250°C、60分間成してポリイミド膜を形成した。この塗膜上にアルミ電極を蒸着し、体積個有抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm^2$ を示した。

【0069】実施例10

(ルイス酸ドーピングに伴う電気伝導度測定) 以下に示すジアミン化合物にルイス酸として塩化鉄をドーピングし、その電気伝導度を測定した結果を表 1 に示す。

102

10070



$n = 2 \sim 4$

100711

[表1]

度、塗膜性状に優れ且つ帶電防止性或いは低電荷蓄積性を有するポリイミドが得られる。このようなポリイミドは各種電子デバイス用コート剤として有用である。